



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 44 17 403.9  
㉔ Anmeldetag: 18. 5. 94  
㉕ Offenlegungstag: 24. 11. 94

DE 44 17 403 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
18.05.93 JP P 5-139614

⑦1 Anmelder:  
Permelec Electrode Ltd., Fujisawa, Kanagawa, JP

⑦4 Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,  
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;  
Klitzsch, G., Dipl.-Ing.; Vogelsang-Wenke, H.,  
Dipl.-Chem. Dipl.-Biol. Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,  
80538 München

⑦2 Erfinder:  
Wakita, Shuhei, Fujisawa, Kanagawa, JP; Nishiki,  
Yoshinori, Fujisawa, Kanagawa, JP; Nakamatsu,  
Shuji, Fujisawa, Kanagawa, JP

⑤4 Verfahren zum Produzieren einer Gaselektrode

⑤7 Verfahren zum Herstellen einer Gaselektrode, bei dem eine Mischung aus Karbonpulver und einem Fluor-Harz-Pulver kalziniert wird, um ein flächiges Gebilde für ein Gaselektrodengrundmaterial zu bilden, bei dem eine Seite des Grundmaterials mit einer organischen Lösung beschichtet wird, die angesetzt wird durch Auflösen eines Platingruppenmetallsalzes in einem organischen Lösungsmittel, das in der Lage ist, einen organischen Komplex mit dem Metallsalz zu bilden, Trocknen der Beschichtungsschicht und Kalzinieren der Beschichtungsschicht bei einer Temperatur von 250-380°C in einer Schutzgasatmosphäre, um das Platingruppenmetalloxid zu reduzieren, wobei eine Katalysatorschicht auf dem Grundmaterial gebildet wird. Reduzieren (Kalzinieren) des Platingruppenmetallsalzes kann erreicht werden, ohne die Verwendung gefährlichen Wasserstoffgases und ohne durch die Zersetzung des Fluor-Harzes begleitet zu werden und stellt eine gleichförmige Katalysatorschicht zur Verfügung, die feine Platin-Partikel umfaßt, die eine große Oberfläche mit einer minimalisierten Dicke aufweisen.

DE 44 17 403 A 1

## Technisches Gebiet

Diese Erfindung bezieht sich auf eine Gaselektrode, die als Brennstoffzelle oder als Elektrode für die industrielle Elektrolyse für die Herstellung von Ozon etc. verwendet werden kann.

## Stand der Technik

Eine Gaselektrode ist eine elektrochemische Elektrode zur Durchführung der Oxidation oder Reduktion einer gasförmigen Komponente. Sie wurde speziell für die Anwendung als Brennstoffzelle entwickelt. Die in einer Gaselektrode verwendeten Elektrolyten umfassen Phosphorsäure, eine Salzsäure und einen festen Elektrolyten. In jüngerer Zeit haben Brennstoffzellen, die einen festen, polymeren Elektrolyten verwenden (Ionenaustauschmembran), wegen ihrer niedrigen Arbeitstemperaturen die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Auch auf dem Gebiet der industriellen Elektrolyse ist ein fester, polymerer Elektrolyt dafür bekannt, bei der Elektrolyse von Wasser oder elektrolytischen Produktion von Ozon nützlich zu sein. Eine Gaselektrode kann als elektrolytische Elektrode zur Gasentwicklung verwendet werden, oder kann auch als Wasserstoffpumpe oder Sauerstoffpumpe dienen. Sie kann auch als eine Sauerstoffgaselektrode als negativer Pol zur elektrolytischen Produktion von Ozon dienen, ohne von einer Wasserstoffentwicklung begleitet zu werden.

Eine Gaselektrode besteht allgemein aus einem elektrisch leitenden, porigen Material und es ist wichtig, den Zustand des Zusammenwirkens der drei Phasen zu optimieren, die aus einer gasförmigen Phase, einer flüssigen Phase und einer festen Phase bestehen. Eine Gaselektrode wird allgemein hergestellt durch Mischen eines elektrisch leitenden, feinen Karbonpulvers und einem hydrophoben Fluor-Harz-Pulver oder einer Suspension dessen, sowie Formen der Mixtur zu einem flächigen Gebilde und Kalzinieren des Gebildes. Ein Elektrokatalysator mag zuvor dem Karbonpulver in einem Naßverfahren zugeführt worden sein, wie in der JP-A-57-152479 offenbart ist (der hier benutzte Ausdruck "JP-A" bedeutet "veröffentlichte, ungeprüfte japanische Patentanmeldung"), oder eine Katalysatorlösung mag auf ein Gaselektrodengebilde aufgebracht und dann kalziniert worden sein (s. auch JP-A-62-156268). Das frühere Verfahren wurde üblicherweise aufgrund des Vorteils benutzt, daß ein homogener und feiner Platingruppenmetallkatalysator getragen werden kann. Jedoch hat das Verfahren eine bemerkenswert geringe Produktivität, wenn es im industriellen Maßstab durchgeführt wird, da das Bad schwer zu kontrollieren und die Ausbeute gering ist. Das nachfolgende Verfahren ist ökonomisch von Vorteil aufgrund zufriedenstellender Ausbeute. Es ist jedoch schwierig, die Größe der Katalysatorpartikel zu kontrollieren. Zudem beinhaltet das Verfahren ein praktisches Problem, da ein gefährliches Material, wie z. B. Wasserstoffgas, bei der Kalzinierung verwendet wird.

## Zusammenfassung der Erfindung

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum ökonomischen und sicheren Herstellen einer Gaselektrode zur Verfügung zu stellen.

Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen einer Gaselektrode zur Verfügung zu stellen, das hervorragende Eigenschaften aufweist, wenn es bei Elektrolyse verwendet oder in eine Brennstoffzelle eingebaut wird, vorzugsweise in Kombination mit einem festen, polymeren Elektrolyten.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer Gaselektrode, bei dem eine Mischung aus Karbonpulver und einem Fluor-Harz-Pulver kalziniert wird, um ein flächiges Gebilde für ein Gaselektrodengrundmaterial zu bilden, bei dem eine Seite des Grundmaterials mit einer organischen Lösung beschichtet wird, die angesetzt wird durch Auflösen eines Platingruppenmetallsalzes in einem organischen Lösungsmittel, das in der Lage ist, einen organischen Komplex mit dem Metallsalz zu bilden, sowie Trocknen der Beschichtungsschicht und Kalzinieren der Beschichtungsschicht bei einer Temperatur von 250-380° in einer Schutzgasatmosphäre das Platingruppenmetallsalz zu reduzieren, wobei eine Katalysatorschicht gebildet wird.

Das obengenannte organische Lösungsmittel beinhaltet vorzugsweise Allylalkohol und Butylalkohol. Das Gebilde für das Gaselektrodengrundmaterial mag hergestellt werden durch Aufbringen einer Mischung aus Karbonpulver und einem Fluor-Harz-Pulver auf ein Gebilde aus Kohlenstoffasern oder einem porösen, metallischen Material, gefolgt von Kalzinierung.

## Genaue Beschreibung der Erfindung

Als ein Ergebnis umfassender Untersuchungen haben die Erfinder herausgefunden, daß Gaselektroden, besonders solche, die in einem, einen festen polymeren Elektrolyten verwendeten elektrochemischen Apparat verwendet werden können, die folgenden Eigenschaften besitzen müssen. (1) Wegen der Verwendung eines sich in der festen Phase befindenden Elektrolyten ist es eine notwendige und passende Voraussetzung, daß ein Katalysator genau an der Stelle vorhanden sein soll, wo die Gaselektrode in Kontakt mit dem festen, polymeren Elektrolyten steht. Sogar dort, wo ein fester, polymerer Elektrolyt nicht verwendet ist, ist ein Katalysator, der genau an den Stellen vorhanden ist, wo die Gaselektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten steht, ausreichend, da es viele Fälle gibt, bei denen das Reaktionsgas durch ein poröses Elektrokatalysatormaterial dringt, zu einer Seite des Grundmaterials gelangt und den Elektrolyten auf dieser Seite kontaktiert. (2) Da kein sich in der flüssigen Phase befindender Elektrolyt verwendet wird, benötigt eine Gaselektrode keine hydrophilen Teile. Vorzugsweise besteht eine Gaselektrode nur aus einer hydrophoben Schicht, um ein Zuführen oder Abführen eines Reaktionsgases zu beschleunigen und es sollte ein Katalysator auf die hydrophobe Schicht in Form einer möglichst dünnen Schicht aufgebracht sein. Wo ein fester, polymerer Elektrolyt nicht verwendet wird, löst sich der aufgebrachte Katalysator. Sogar in einem solchen Fall sollte eine Katalysatorschicht auf einer Elektrokatalysatormaterialbasis, auf der mit dem Elektrolyten in Kontakt befindlichen Seite aufgebracht werden. (3) Platingruppenmetallpartikel, die die Katalysatorschicht bilden, sollten eine Partikelgröße von nicht mehr als 10 nm, und vorzugsweise von 1 bis 5 nm aufweisen.

Wenn das zuvorgenannte Verfahren, bei dem ein Platingruppenmetallsalz durch Kalzinieren reduziert wird, vom Ablagern eines Platingruppenmetallkatalysators auf einem Gaselektrodengrundmaterial gefolgt wird,

wenn die Kalzinierungstemperatur ansteigt, tendieren die produzierten Katalysatorpartikel dazu, sich zu sammeln, um Partikel zu bilden, die eine vergrößerte Partikelgröße aufweisen und somit eine reduzierte Oberfläche, wodurch sie nicht imstande sind, die gewünschte Katalysatoraktivität zu zeigen. Daher muß die Kalzination des Platingruppenmetallsalzes bei einer so niedrigen Temperatur wie möglich durchgeführt werden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein Platingruppenmetallkatalysator durch Auflösen eines Platingruppenmetallsalzes in einer organischen Lösung angesetzt, die imstande ist, einen organischen Komplex mit dem Metallsalz zu bilden, wobei die Lösung auf ein Gaselektrodengrundmaterial aufgebracht wird und die Beschichtungsschicht kalziniert wird.

Gemäß diesem Verfahren kann die Kalzinierung eines Platingruppenmetallsalzes, z. B. Ablagern von Platingruppenmetallpartikeln auf der Oberfläche eines Gaselektrodengrundmaterials, bei niedrigeren Temperaturen als üblicherweise ausgeführt werden. Ein Ansammeln von Partikeln kann dadurch verhindert werden, wodurch es möglich ist, eine Gaselektrode zur Verfügung zu stellen, auf der feine Katalysatorpartikel angeordnet sind. Kalzination bei einer niedrigen Temperatur ist nicht nur effektiv, um die Katalysatorpartikel kleiner zu machen, sondern auch den Zerfall eines Fluorharzes zu unterbinden, das oft in einer Gaselektrode verwendet wird, wobei die strukturelle Stabilität der Gaselektrode gesichert und Verunreinigungen am Eindringen gehindert werden.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Gaselektrodengrundmaterial kann entweder durch Kalzinieren einer Mischung oder Suspension von Kohlenpulver und einem Fluor-Harz-Pulver zu einem flächigen Gebilde hergestellt werden, oder durch Aufbringen von Kohlenpulver und einem Fluor-Harz-Pulver auf beide Seiten eines aus Kohlefaser oder eines porösen, metallischen Materials bestehenden Gebildes im Anschluß an die Kalzination erfolgen. Das Mengen- zu Volumenverhältnis des Kohlenpulvers und des Fluor-Harz-Pulvers liegt vorzugsweise zwischen 1 zu 1 und 1 zu 5.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendbare Kohlenpulver umfaßt Ofenruß, graphitierten Ofenruß und glasartiges Kohlenpulver. Das Kohlenpulver hat vorzugsweise einen Partikeldurchmesser von nicht mehr als 0,1 µm. Das vorzugsweise verwendete Fluorharz umfaßt hydrophobische, hochpolymere, sowie Polytetrafluorethylen, vorzugsweise in der Form einer Dispersion.

Das Gaselektrodengrundmaterial kann durch Kneten von Kohlenpulver und einem Fluor-Harz-Pulver in einem vorgeschriebenen Verhältnis in einer passenden Lösung, wie z. B. Naphta erfolgen, um eine formbare Masse zu bilden. Die formbare Masse wird mit Hilfe einer Walze oder einer Presse zu einem flächigen Gebilde geformt oder auf beide Seiten eines aus Kohlenstofffaser oder einem porösen metallischen Materials bestehenden flächigen Gebildes verteilt und getrocknet. Das flächige Gebilde wird dann bei einer Temperatur kalziniert, die nicht höher als die Zersetzungstemperatur des Fluor-Harzes ist.

Auf dem entstandenen Gaselektrodengrundmaterial ist eine Katalysatorschicht aufgebracht, die feine Partikel eines Platingruppenmetalles umfaßt. Die Art des Platingruppenmetallsalzes wird gemäß der gewünschten Katalysatorpartikel ausgewählt. Zum Beispiel ein oder mehrere aus Chloroplatinsäure, Rutheniumchlorid

und Silbernitrat können verwendet werden. Das (Die) Platingruppenmetallsalz(e) ist (sind) in eine oder mehrere organische Lösungen aufgelöst, die in der Lage sind, einen organischen Komplex mit dem Metallsalz zu bilden, wie z. B. Allylalkohol und Betylalkohol, wobei Allylalkohol bevorzugt wird.

Eine angemessene Menge der entstandenen Metallsalzlösung wird auf die Seite des Gaselektrodengrundmaterials aufgebracht, die in Kontakt mit einem festen, polymeren Elektrolyten oder einem allgemeinen Elektrolyten steht, und kalziniert. Die Lösung kann einmal oder mehrfach aufgebracht werden. Die gesamte beschichtete Menge der Platingruppenmetallsalzlösung liegt vorzugsweise zwischen 1 bis 100 g/m<sup>2</sup> in Bezug auf das Platingruppenmetall.

Gemäß dieses Verfahrens, das eine organische Lösung verwendet, die imstande ist, einen Komplex mit einem Platingruppenmetallsalz zu bilden, kann die Reduktion des Metallsalzes durch Kalzination bei einer Temperatur ausgeführt werden, die niedriger ist als die Zersetzungstemperatur eines Fluorharzes, z. B. nicht höher als 380°C. Demgemäß kann der Einschluß von Unreinheiten behindert werden, die während der Zersetzung eines Fluorharzes auftreten könnten. Die untere Grenze der Kalzinierungstemperatur ist 250°C. Wenn die Kalzination bei Temperaturen niedriger als 250 °C ausgeführt wird, wird das Platingruppenmetallsalz nicht genügend reduziert und die gewünschte Elektrodenleistung wird nicht erreicht.

Katalysatorpartikel, die unter den obengenannten Kalzinierungsbedingungen hergestellt werden, haben eine Partikelgröße von nicht mehr als 10 nm. Die Katalysatorpartikelgröße kann zusätzlich durch Kürzen der Kalzinierungszeit auf 1 bis 5 nm reduziert werden.

Wenn die Kalzinierungstemperatur 380°C übersteigt, sammeln sich die Katalysatorpartikel zu großen Partikeln, die keine zufriedenstellende Katalysatorleistung aufweisen. Da eine Zersetzung des Fluorharzes nicht im Temperaturbereich von 250° bis 350°C auftritt, kann das Kohlenmaterial wie z. B. Kohlenpulver durch Oxidation unter überhöhtem Sauerstoffpartialdruck verbraucht werden. Um dies zu verhindern, ist es ratsam ein Schutzgas zu verwenden, wie z. B. Nitrogen oder Argon, um den Sauerstoffpartialdruck bei 0,1 Atmosphären oder darunter zu halten.

Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann eine gleichförmige, dünne Katalysatorschicht auf einem Gaselektrodengrundmaterial bei einer Temperatur, die unter der Zersetzungstemperatur eines Fluorharzes liegt, gebildet werden, ohne gefährliches Wasserstoffgas zu verwenden, und gleichzeitig kann eine Gaselektrode zur Verfügung gestellt werden, die eine hohe Leistung aufweist und keine Verunreinigungen beinhaltet. Zusätzlich kann die benötigte Menge von Platinmetallsalz minimiert werden.

Die vorliegende Erfindung wird nun unter Verwendung von Beispielen genauer beschrieben, jedoch sollte die vorliegende Erfindung nicht als darauf beschränkt angesehen werden.

#### Beispiel 1

Eine aus Kohlenpulver hergestellte formbare Masse ("Vulcan XC-72" hergestellt von Cabot G.L. Inc.), eine wäßrige Suspension eines Tetrafluorkarbonharzes ("30") hergestellt von Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.) und Naphtalösungsmittel (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) wurde auf beide Sei-

ten eines aus Kohlenstoffasern hergestellten flächigen Gebildes ("P-20" hergestellt von Nippon Carbon Co., Ltd.) und in Luft bei 350°C kalziniert, um ein Gaselektrodengrundmaterial herzustellen. Eine Lösung von 4,2 g Chloroplatinsäure in 10 ml Allylalkohol wurde auf eine Seite des Elektrodengrundmaterials mit einer Bürste aufgebracht zu einem Beschichtungsgewicht von 1,5 g Platin/m<sup>2</sup>, bei 70°C getrocknet und in einem Argonstrom bei 350°C fünf Minuten kalziniert. Die Schritte des Beschichtens und des Kalzinierens wurde dreimal wiederholt, um eine Gaselektrode zu erhalten. Die Platinpartikel der Gaselektrode hatten eine durchschnittliche Partikelgröße von 4 nm unter einem Durchstrahlungselektronenmikroskop (danach abgekürzt als TEM).

Die Elektrode wurde in Kontakt mit einer Ionenaustauschmembran gebracht ("Nafion 177" hergestellt von E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.), die auf einer Seite mit Nafionflüssigkeit (hergestellt von Aldrich Co.) beschichtet wurde, wobei die Katalysatorseite der Elektrode und die beschichtete Seite der Ionenaustauschmembran einander zugewandt waren, und durch Heißpressen bei 130°C und 30 kg/cm<sup>2</sup> für fünf Minuten gebunden wurden. Eine elektrolytische Zelle wurde gebildet, indem die entstehende Gaselektrode als negativer Pol und eine Platte aus Titanfasern (hergestellt von Tokyo Rope Mfg. Co., Ltd.), auf der Bleidioxid elektrochemisch abgeschieden wurde, als positiver Pol verwendet wurde.

Sauerstoffgas wurde dem negativen Pol zugeführt, ionenausgetauschtes Wasser dem positiven Pol und die Elektrolyse wurde bei 30° und einer Stromdichte von 100 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Elektrolysezellenspannung betrug 2,2 V. Es wurde keine Wasserstoffentwicklung am negativen Pol beobachtet. Der Wirkungsgrad der Ozoneerzeugung beim positiven Pol betrug 15%. Die Tatsache, daß die Zellenspannung 3,2 V oder mehr beträgt, wenn Wasserstoff am negativen Pol entsteht, zeigt, daß die Gaselektrode der vorliegenden Erfindung äußerst effektiv arbeitet.

#### Beispiel 2

Die Gaselektrodengrundmaterial wurde in der gleichen Art wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß "PWB-3" (hergestellt von Zoltek Corporation) als Kohlenstoffaserngebilde verwendet wurde. Dieselbe Chloroplatinsäurelösung wie in Beispiel 1 wurde auf eine Seite des Elektrodengrundmaterials zweimal mit einer Bürste zu einem Beschichtungsgewicht von vier Gramm Platin pro m<sup>2</sup> aufgebracht, für 15 Minuten bei 70° getrocknet und in einem Argonstrom bei 350° für fünf Minuten kalziniert um eine Gaselektrode zu erhalten. Die Platinpartikel der Gaselektrode wiesen eine durchschnittliche Partikelgröße von fünf nm unter einem TEM auf.

Die Gaselektrode wurde auf die gleiche Art wie in Beispiel 1 zu einer Ionenaustauschmembran gebunden und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 in eine elektrolytische Zelle eingebaut. Als die Elektrolyse bei Verwendung der entstandenen Zelle unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 durchgeführt wurde, betrug die Zellenspannung 2,3 V; es wurde keine Wasserstoffentwicklung am negativen Pol beobachtet; und der Wirkungsgrad der Ozoneerzeugung am positiven Pol betrug 15%.

#### Beispiel 3

Zwei Gaselektroden wurden auf die gleiche Art wie im Beispiel 1 hergestellt. Eine Ionenaustauschmembran "Nafion 117", die auf beiden Seiten mit einer Nafionflüssigkeit beschichtet war, wurde sandwichartig zwischen die beiden Elektroden eingebracht, wobei die Katalysatorschicht jeder Elektrode nach innen wies. Das Laminat wurde durch Heißpressen gebunden, bei 120° und 20 Kilogramm pro cm<sup>2</sup> für fünf Minuten und in eine elektrolytische Zelle eingesetzt. 80° heißes, dampfgesättigtes Wasserstoffgas wurde der Elektrode auf einer Seite zugeführt und dampfgesättigtes Sauerstoffgas von 80° wurde der Elektrode auf der anderen Seite zugeführt, um die Zelle als Brennstoffzelle arbeiten zu lassen. Als Ergebnis stellte sich eine hohe Spannung von 0,4 V bei einer Stromdichte von 100 A/dm<sup>2</sup> bei 80° C ein.

#### Beispiel 4

Eine aus Karbonpulver "Vulcan XC-72" hergestellte Masse, eine wäßrige Lösung eines Tetrafluorokarbonharzes "30 J", und Naphtalösungsmittel (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) wurden in ein flächiges Gebilde eingerollt und in Luft bei 350°C kalziniert, um ein Gaselektrodengrundmaterial zu erhalten. Eine Lösung von 2,2 Gramm Rutheniumchlorid in 10 ml Allylalkohol wurde auf eine Seite des Elektrodengrundmaterials mit einer Bürste aufgebracht zu einem Beschichtungsgewicht von 2,5 Gramm Ruthenium pro m<sup>2</sup>, bei 70° für 15 Minuten getrocknet und in einen Argonstrom bei 350° für fünf Minuten kalziniert. Die Schritte des Beschichtens und des Kalzinierens wurden dreimal wiederholt, um eine Gaselektrode zu erhalten.

Die Katalysatorseite der Elektrode wurde mit einer Ionenaustauschmembran "Nafion 177" in Kontakt gebracht, um einen negativen Pol zu bilden, der mit einem positiven Pol kombiniert wurde, der aus einer Platte Titanfasern bestand, auf denen Bleioxid elektrochemisch abgeschieden wurde, um eine Elektrolysezelle zu bilden.

Ionenausgetauschtes Wasser wurde dem positiven Pol zugeführt und die Elektrolyse wurde bei 30° bei einer Stromdichte von 100 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Elektrolysenzellenspannung betrug 3,3 V und der Wirkungsgrad der Ozoneerzeugung am positiven Pol betrug 15%. Dies zeigt, daß die Gaselektrode der vorliegenden Erfindung auch effizient als Elektrode zur Wasserstoffentwicklung arbeitet.

#### Beispiel 5

Das Gaselektrodengrundmaterial wurde in der gleichen Weise hergestellt wie in Beispiel 1. Die gleiche Chloroplatinsäurelösung wie im Beispiel 1 wurde auf das Elektrodengrundmaterial aufgebracht und bei 250°C für 10 Minuten kalziniert. Die Schritte des Beschichtens und des Kalzinierens wurden dreimal wiederholt, um eine Gaselektrode zu erhalten. Eine Ozonelektrolysezelle wurde vor der Verwendung der entstandenen Gaselektrode in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 gebildet. Sauerstoffgas und ionenausgetauschtes Wasser wurden jeweils dem negativen bzw. dem positiven Pol zugeführt, um die Elektrolyse bei 30° und einer Stromdichte von 100 A/dm<sup>2</sup> durchzuführen. Die Zellenspannung betrug 2,3 V. Es wurde keine Wasserstoffentwicklung am negativen Pol beobachtet.

Eine Gaselektrodengrundmaterial wird in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Es wurde die gleiche Chloroplatinsäurelösung wie in Beispiel 1 auf das Elektrodengrundmaterial aufgebracht und das beschichtete Grundmaterial wurde sandwichartig zwischen ein paar von 0,2 mm dicken Titanplatten eingebracht. Das Laminat wurde in Luft bei 380°C für fünf Minuten kalziniert, um eine Gaselektrode zu erhalten. Die entstandene Gaselektrode wurde in eine Ozonelektrolysezelle der gleichen Weise wie in Beispiel 1 eingebaut. Sauerstoffgas und ionenausgetauschtes Wasser wurden jeweils dem negativen bzw. dem positiven Pol zugeführt, um eine Elektrolyse bei 30°C und einer Stromdichte von 100 A/dm<sup>2</sup> durchzuführen. Die Zellenspannung betrug 2,1 V und es wurde keine Wasserstoffentwicklung im negativen Pol beobachtet.

## Vergleichsbeispiel 1

Eine Gaselektrode wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Kalzinierungstemperatur auf 400° erhöht wurde. Es hat sich gezeigt, daß die Platinpartikel der entstandenen Gaselektroden eine durchschnittliche Partikelgröße von 20 nm unter einem TEM aufwiesen.

Eine elektrolytische Zelle wurde unter Verwendung der Gaselektrode in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 aufgebaut, und die Elektrolyse wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Bei einer Stromdichte von 50 A/dm<sup>2</sup> wurde eine Wasserstoffentwicklung am negativen Pol in einer Größenordnung von 10% des Stromes beobachtet. Die Zellenspannung überstieg 2,6 V.

## Vergleichsbeispiel 2

Eine Gaselektrode wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß der Allylalkohol durch Methanol ersetzt wurde. Die entstandene Gaselektrode wurde in ionenausgetauschtes Wasser für einen Tag eingetaucht und das ionenausgetauschte Wasser wurde analysiert. Als Ergebnis wurden große Mengen von Platin und Chlor entdeckt und es hatte sich kein Platinmetallkatalysator gebildet.

## Vergleichsbeispiel 3

Eine Gaselektrode wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Kalzination (dreifach) bei 220°C für 20 Minuten durchgeführt wurde. Eine Ozonelektrolysezelle wurde unter Verwendung der entstandenen Gaselektroden in der selben Weise wie in Beispiel 1 gebildet, und die Elektrolyse wurde durch die Zuführung von Sauerstoffgas und ionenausgetauschtem Wasser jeweils zum negativen Pol bzw. positiven Pol durchgeführt. Unter Bedingungen von 30°C und 50 A/dm<sup>2</sup> betrug die Zellenspannung 2,8 V und die Entwicklung von Wasserstoff entsprechend 10% des Stromes wurde am negativen Pol beobachtet.

Das Verfahren zum Produzieren einer Gaselektrode gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator dadurch geformt wird, daß ein flächiges Gebilde als Gaselektrodengrundmaterial durch Kalzinieren einer Mischung von Karbonpulver und Fluorharzpulver gebildet wird, wobei eine Seite des Grundmaterials mit einer organischen Lösung beschich-

tet wird, die aus einem Platingruppenmetallsalz und einem organischen Lösungsmittel, das in der Lage ist, einen organischen Komplex mit dem Platingruppenmetallsalz zu bilden und Kalzinieren der Beschichtungsschicht bei einer Temperatur zwischen 250° und 380°C in Schutzgasatmosphäre zum Reduzieren des Metallsalzes zu Platinpartikeln hergestellt wird.

Gemäß dem Verfahren wird Kalzination z. B. Reduktion eines Platingruppenmetallsalzes bei einer Temperatur von 250°C bis zur Zersetzungstemperatur eines Fluorharzes (380°C) durchgeführt. Innerhalb dieses Kalzinierungstemperaturbereiches kann die Reduktion des Platingruppenmetallsalzes effektiv durchgeführt werden, während ein Einschließen von Unreinheiten aufgrund des Zersetzens eines Fluorharzes verhindert wird. Gleichzeitig kann eine Ansammlung von produzierten Katalysatorpartikeln, wie es bei Hochtemperaturkalzination auftritt, vermieden werden, wobei gleichzeitig eine Katalysatorschicht zur Verfügung gestellt wird, die feine Partikel mit einer großen Oberfläche und einer einheitlichen und minimierten Dicke aufweisen. Zudem ist die Katalysatorschicht nur auf einer Seite des Elektrodengrundmaterials aufgebracht, der Seite die an der Elektrodenreaktion teilnimmt, so daß die benötigte Menge des Platingruppenmetallsalzes minimiert werden kann.

Darüberhinaus ist das Verfahren der vorliegenden Erfindung sehr sicher, da kein gefährliches Wasserstoffgas für die Reduktion des Platingruppenmetallsalzes verwendet wird.

Ein fester, polymerer Elektrolyt, z. B. eine Ionenaustauschmembran, kann an eine Katalysatorschichtseite der Gaselektrode der vorliegenden Erfindung gebunden werden. Bei dieser Ausführungsform ist die Katalysatorschicht durch den festen, polymeren Elektrolyten geschützt und von einer flüssigen Phase zurückgehalten, so daß ihre Lebensdauer verlängert wird.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Gaselektrode durch Beschichtung eines Substrates aus Kohlefaser oder einem porösen, metallischen Material mit Karbonpulver und einem Fluorharzpulver gebildet werden. In diesem Fall entsteht ein verstärktes Elektrodengrundmaterial.

Obwohl die Erfindung detailliert und mit Bezug auf spezielle Ausführungsbeispiele beschrieben wurde, ist es für den Fachmann offensichtlich, daß verschiedene Änderungen und Modifikationen darin vorgenommen werden können, ohne vom Gedanken der Erfindung abzuweichen und deren Rahmen zu verlassen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Produzieren einer Gaselektrode, bei dem eine Mischung aus Karbonpulver und einem Fluor-Harz-Pulver kalziniert wird, um ein flächiges Gebilde als Grundmaterial für eine Gaselektrode zu bilden, wobei eine Seite des Grundmaterials mit einer organischen Lösung beschichtet wird, die angesetzt wird durch Auflösen eines Platingruppenmetallsalzes in einem organischen Lösungsmittel, das dazu in der Lage ist, einen organischen Komplex mit dem Metallsalz zu bilden, und Trocknen der Beschichtungsschicht und Kalzinieren der Beschichtungsschicht bei einer Temperatur von 250–380°C in einer Schutzgasatmosphäre, um das Platingruppenmetallsalz zu reduzieren, wobei eine Katalysatorschicht auf dem Grundmaterial gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das organische Lösungsmittel Allyl-Alkohol oder Butyl-Alkohol ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Prozeß zusätzlich die Bildung einer Ionenaustauschmembran zur Katalysatorschicht einschließt, um eine Gaselektrode in der Art eines festen polymeren Elektrolytes zu bekommen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Mischung aus Karbonpulver und einem Fluor-Harz-Pulver auf ein Substratblatt aufgebracht und kalziniert wird, um ein flächiges Gebilde als ein Gaselektrodenrundmaterial zu bilden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



60

65

## Process for producing a gas electrode

**Patent number:** DE4417403  
**Publication date:** 1994-11-24  
**Inventor:** WAKITA SHUHEI (JP); NISHIKI YOSHINORI (JP);  
NAKAMATSU SHUJI (JP)  
**Applicant:** PERMELEC ELECTRODE LTD (JP)  
**Classification:**  
- **International:** C25B11/08; C25B1/13; C25B11/12; H01M4/86;  
H01M4/88; H01M4/96; H01M8/10; C25B1/00;  
C25B11/00; H01M4/86; H01M4/88; H01M4/96;  
H01M8/10; (IPC1-7): H01M4/88; H01M4/92; H01M4/96  
- **European:** C25B1/13; C25B11/12; H01M4/88; H01M4/96;  
H01M8/10B2  
**Application number:** DE19944417403 19940518  
**Priority number(s):** JP19930139614 19930518

**Also published as:**

 US5538585 (A1)  
 JP6330367 (A)

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE4417403**

Process for producing a gas electrode, in which a mixture of carbon powder and a fluororesin powder is calcined to form a flat structure for a gas electrode base material, in which one side of the base material is coated with an organic solution which is prepared by dissolving a platinum group metal salt in an organic solvent which is able to form an organic complex with the metal salt, the coating layer is dried and calcined at a temperature of 250-380 DEG C in a protective gas atmosphere, so as to reduce the platinum group metal oxide, with a catalyst layer being formed on the base material. Reduction (calcination) of the platinum group metal salt can be achieved without use of dangerous hydrogen gas and without being accompanied by the decomposition of the fluororesin and provides a uniform catalyst layer comprising fine platinum particles which have a large surface area with a minimised thickness.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide





Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office Européen  
de Brevets

Description of DE4417403

Print

Copy

Contact Us

Close

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

### Technical area

This invention refers to a Gaselektrode, those as gas cell or as electrode for the industrielle electrolysis for the production of ozone etc. to be used can.

### State of the art

A Gaselektrode is an electro-chemical electrode for the execution of the oxidation or reduction of a gaseous component. It was developed particularly for application as gas cell. In a Gaselektrode used electrolytes cover phosphoric acid, a salt melt and firm electrolytes. In recent time have gas cells, which use firm, polymere electrolytes (ion-exchange membrane), because of their low work temperatures the attention pulled on itself. Also in the area of the industriellen electrolysis a firm, polymere electrolyte is well-known to be useful with the electrolysis of water or electrolytic production of ozone. A Gaselektrode can as electrolytic electrode for the gassing be used, or can also as hydrogen pump or oxygen pump serve. It can serve also as an oxygen gas electrode as negative pole for the electrolytic production of ozone, without of a hydrogen development to be accompanied.

A Gaselektrode consists generally of an electrically leading, porous material and it is important to optimize the condition of cooperating the three phases those of a gaseous phase, a liquid phase and a firm phase exists. A Gaselektrode generally manufactured by mixing an electrically leading, fine carbon powder and a hydrophobem fluorine resin powder or a suspension its, as well as forms of the mixture to a laminar thing and calcining of the thing. An electrode catalyst may have been supplied to the carbon powder before in a wet procedure, how in the JP-A-57-152479 is revealed (the expression ?JP-A? used here means ? published, unchecked Japanese patent application?), or a catalyst solution likes on a gas electrode thing applied and then to have been calcined (S. also JP-A-62-156268). The earlier procedure was usually used due to the advantage that a homogeneous and fine metal catalyst of group of platinum can be carried. However the procedure has a remarkably small productivity, if it is accomplished in the industriellen yardstick, since the bath is small to control with difficulty and the yield. The following procedure is of advantage economic due to satisfactory yield. It is however difficult to control the size of the catalyst particles. Besides contain the procedure a practical problem, there a dangerous material, like z. B. Hydrogen gas, with which calcining is used.

### Summary of the invention

A goal of the available invention is it to place a procedure for economic and safe manufacturing of a Gaselektrode for the order.

Another goal of the available invention is it to place a procedure for manufacturing a Gaselektrode for the order which exhibits outstanding characteristics, if it is used with electrolysis or built into a gas cell, preferably in combination with firm, polymere electrolytes.

The available invention refers to a procedure for manufacturing a Gaselektrode, with which a mixture from carbon powder and a fluorine resin powder is calcined to form in order to form a laminar thing for a gas electrode base material, with which a side of the base material is coated with an organic solution, one sets by dissolving a metal salt of group of platinum in an organic solvent, which in the situation is, an organic complex with the metal salt as well as a drying of the coating layer and a calcining of the coating layer at a temperature of 250-380 DEG in an inert gas atmosphere metal salt of group of platinum to reduce, whereby a catalyst layer is formed.

▲ top

The above-mentioned organic solvent preferably contains allyl alcohol and butyl-alcohol. The thing for the gas electrode base material may be manufactured by applying a mixture from carbon powder and a fluorine resin powder followed after a thing from carbon fibers or a porous, metallic material, by calcining.

### Specification of the invention

When have the inventors found out a result of comprehensive investigations that Gaselektroden, particularly such, which in, firm polymere electrolytes a used electro-chemical apparatus to be used to be able, which must possess the following characteristics.

(1) Because of the use in the firm phase which are electrolytes it is a necessary and suitable condition that a catalyst should be exactly present in the place, where the Gaselektrode is located in contact with firm, polymere electrolytes. Even, where a firm, polymere electrolyte is not used, is a catalyst, which is exactly in the places present, where the Gaselektrode is located to electrolytes in contact with that, sufficiently, since there are many cases, with which the reaction gas through a porous electrode base material penetrates, at a side of the base material arrived and the electrolytes on this side contacted. (2) Since no electrolyte finding in the liquid phase uses, a Gaselektrode does not need hydrophilic parts. Preferably a Gaselektrode consists only of a hydrophoben layer to accelerate around supplying or exhausting a reaction gas and it should a catalyst on the hydrophobe layer in form of thin a layer as possible be applied. Where a firm, polymere electrolyte is not used, the applied catalyst separates. Even in such a case a catalyst layer on an electrode basis should, on which with that electrolytes in contact side present are applied. (3) Metal particles of group of platinum, which form the catalyst layer, should not preferably exhibit a particle size of any more than 10 Nm, and from 1 to 5 Nm.

If the procedure before-mentioned, with which a metal salt of group of platinum is reduced by calcining, of depositing a metal catalyst of group of platinum on a gas electrode base material it is followed if the calcining temperature rises, the produced catalyst particles tend to collect itself in addition, in order to form particles, the one increased particle size to exhibit and thus a reduced surface, whereby they are not capable to show the desired catalyst activity. Therefore the calcination of metal salt of group of platinum must be accomplished at a as low temperature as possible. In the procedure according to invention of the available invention a metal catalyst of group of platinum is set by dissolving a metal salt of group of platinum in an organic



solution, which is capable to form an organic complex with the metal salt whereby the solution is applied on a gas electrode base material and the coating layer is calcined.

In accordance with this procedure calcining a metal salt of group of platinum, z can. B. Deposit of metal particles of group of platinum on the surface of a gas electrode base material, at lower temperatures than being usually implemented. Accumulating of particles can be prevented thereby, whereby it is possible to make a Gaselektrode available on which fine catalyst particles is arranged. Calcination at a low temperature is not only effective, in order to make the catalyst particles smaller to prevent but also the decay of a fluorine resin which is often used in a Gaselektrode, whereby the structural stability of the Gaselektrode secured and impurities are prevented from the penetration.

The gas electrode base material used in the available invention can be manufactured either via calcining a mixture or a suspension from carbon powder and a fluorine resin powder to a laminar thing, or be taken place via applying carbon powder and a fluorine resin powder on both sides of a thing existing made of carbon fiber or a porous, metallic material following the calcination. The quantity to Volumenverhältnis of the carbon powder and the fluorine resin powder preferably lies between 1 to 1 and 1 to 5.

In the available invention furnace soot, graphitlierten furnace soot and glasslike carbon powder covers usable carbon powders. The carbon powder does not have preferably a particle diameter of any more than 0.1  $\mu\text{m}$ . The preferably used fluorine resin covers hydrophobische, high-polymere, as well as polytetrafluorethylene, preferably in the form of a dispersion.

The gas electrode base material can by kneading carbon powder and a fluorine resin powder in a prescribed relationship in a suitable solution, like z. B. Naphta take place, in order to form a ductile mass. The ductile mass is formed with the help of a roller or a press to a laminar thing or distributed and dried on both sides out of carbon fiber or porous metallic material of existing laminar thing. The laminar thing is then calcined at a temperature, which is not higher than the decomposition temperature of the fluorine resin.

On the developed gas electrode base material a catalyst layer is applied, which covers fine particles of a Platingruppenmetalle. The kind of metal salt of group of platinum is selected in accordance with the desired catalyst particle. For example or several from Chloroplatinsäure, ruthenium chloride and silver nitrate can be used. ( ) The disk's group metal salt (e) is dissolved (are) in one or more organic solutions, which are able, to form an organic complex with the metal salt like z. B. Allyl alcohol and Betylalkohol, whereby allyl alcohol is preferred.

An appropriate quantity of the developed metallic salt solution is applied on the side of the gas electrode base material, which is located to general electrolytes in contact with firm, polymere electrolytes or, and calcined. The solution can be applied once or several times. The entire coated quantity of metallic salt solution of group of platinum preferably lies between 1 to 100  $\text{g/m}^2$  regarding metal of group of platinum.

In accordance with this procedure, which can do an organic solution used, which is capable to form a complex with a metal salt of group of platinum the reduction of the metal salt by calcination at a temperature is implemented, is lower than the decomposition temperature of a fluorine resin, z. B. not more highly than 380 DEG C. Accordingly the inclusion can be obstructed by impurities, which could arise during the decomposition of a fluorine resin. The lower limit of the calcining temperature is 250 DEG C. If the calcination is implemented at temperatures lower than 250 DEG C, metal salt of group of platinum is not sufficient reduced and the desired electrode achievement is not reached.

Catalyst particles, which are manufactured on the above-mentioned calcining conditions, to have a particle size of no more than 10 Nm. The catalyst particle size can be reduced additionally by shortening the calcining time to 1 to 5 Nm.

If the calcining temperature exceeds 380 DEG C, the catalyst particles collect themselves to large particles, which do not exhibit a satisfying catalyst achievement. Since decomposition of the fluorine resin does not arise in the temperature range from 250 DEG to 350 DEG C, the carbon material can such as z. B. Carbon powder by oxidation under superelevated oxygen partial pressure to be used. In order to prevent this, it is to be used advisable an inert gas, like z. B. Nitrogen or argon, in order to hold the oxygen partial pressure with 0,1 atmospheres or among them.

In accordance with the procedure of the available invention a homogeneous, thin catalyst layer on a gas electrode base material can be formed at a temperature, which is under the decomposition temperature of a fluorine resin, without using dangerous hydrogen gas, and at the same time a Gaselektrode can be made available, the one high achievement exhibits and no impurities contained. Additionally the necessary quantity of platinum metal salt can be minimized.

The available invention is described more exactly now using examples, however the available invention should not be regarded as limited to it.

#### Example 1

A ductile mass made of carbon powder (?Vulcan XC-72? manufactured of Cabot G.L. Inc.), an aqueous suspension of a Tetrafluorkarbonharzes (?30J? manufactured of you Pont Mitsui Fluorochemicals of cost., Ltd.) and naphta solvents (manufactured of Wako pure Chemical Industries, Ltd.) became on both sides of a laminar thing made of carbon fibers (?P-20? manufactured of Nippon carbon of cost., Ltd.) and in air with 350 DEG C calcines, in order to manufacture a gas electrode base material. A solution of 4,2 g Chloroplatinsäure in 10 ml allyl alcohol was dried on a side of the electrode base material with a brush applied to a coating weight by 1,5  $\text{g/cm}^2$ , with 70 DEG C and calcined in an argon stream with 350 DEG C five minutes. The steps of coating and calcining was three times repeated, in order to receive a Gaselektrode. The platinum particles of the Gaselektrode had an average particle size of 4 Nm under a radiography electron microscope (after it shortened as TEM).

The electrode was brought in contact with an ion-exchange membrane (?Nafion 177? manufactured of E.I. You Pont de Nemours & Ko., Inc.), those on a side with Nafionflüssigkeit (manufactured of Aldrich of cost.) was coated, whereby the catalyst side and the coated side of the ion-exchange membrane were each other turned to the electrode, and by hot-presses with 130 DEG C and 30  $\text{kg/cm}^2$  was bound for five minutes. An electrolytic cell was formed, by the developing Gaselektrode as negative pole and a plate of titanium fibers (made of Tokyo Rope Mfg. Cost., Ltd.) one separated, on the lead dioxides electro-chemically, when positive pole was used.

Oxygen gas was supplied to the negative pole, ion-exchanged water the positive pole and the electrolysis was accomplished with 30 DEG and a current density by 100  $\text{A/dm}^2$ . The electrolysis cell tension amounted to 2.2 V. No hydrogen development at the negative pole was observed. The efficiency of the ozone production with the positive pole amounted to 15%. The fact that the Zellenspannung amounts to 3.2 V or more, if hydrogen at the negative pole develops shows that the Gaselektrode of the available invention works extremely effectively.

## Example 2

The gas electrode base material was manufactured in the same kind as in example 1, except that ?PWB-3? (manufactured of Zoltek corporation) as carbon fiber thing was used. The same Chloroplatinsäurelösung as in example 1 was applied on a side of the electrode base material twice with a brush to a coating weight by four gram platinum per < m > 2 to keep calcined for 15 minutes dried with 70 DEG and in an argon stream with 350 DEG for five minutes around a Gaselektrode. The platinum particles of the Gaselektrode exhibited an average particle size of five Nm under a TEM.

The Gaselektrode was bound in the same kind as into example 1 to an ion-exchange membrane and built in the same way as into example 1 into an electrolytic cell. When the electrolysis was accomplished on use of the developed cell under the same conditions as in the example 1, the Zellenspannung amounted to 2.3 V; no hydrogen development at the negative pole was observed; and the efficiency of the ozone production at the positive pole amounted to 15%.

## Example 3

Two Gaselektroden were manufactured in the same kind as in the example 1. An ion-exchange membrane ?Nafion 117?, which was coated with a Nafionflüssigkeit on both sides, was brought in sand yield-like between the two electrodes, whereby the catalyst layer of each electrode knows inward. The laminate was bound by hot-presses, used with 120 DEG and 20 kilograms per < cm > 2 for five minutes and into an electrolytic cell. 80 DEG hot, steam-satisfied hydrogen gas and steam-satisfied oxygen gas of 80 DEG was supplied to the electrode on a side was supplied to the electrode on the other side, in order to let the cell than gas cell work. As result a high tension of 0,4 V adjusted itself 2 with a current density of 100 < A/dm > with 80 DEG C.

## Example 4

One from carbon powder ?Vulcan XC-72? manufactured mass, an aqueous solution of a Tetrafluorokarbonharzes ?30 J?, and naphta solvents (manufactured of Wako pure Chemical Industries, Ltd.) were rolled up into a laminar thing and in air with 350 DEG C calcined, in order to receive a gas electrode base material. A solution of 2,2 gram ruthenium chloride in 10 ml allyl alcohol was dried on a side of the electrode base material with a brush applied to a coating weight by 2,5 gram ruthenium per < m > 2, with 70 DEG for 15 minutes and calcined into an argon stream with 350 DEG for five minutes. The steps of coating and calcining were three times repeated, in order to receive a Gaselektrode.

The catalyst side of the electrode was brought Nafion 177? with an ion-exchange membrane to ?in contact to form in order to form a negative pole, which was combined with a positive pole, which consisted of a plate titanium fibers, on which lead oxide was electro-chemically separated, in order an electrolysis cell.

Ion-exchanged water was supplied to the positive pole and the electrolysis was accomplished with 30 DEG with a current density by 100 < A/dm > 2. The electrolysis cell tension amounted to 3.3 V and the efficiency of the ozone production at the positive pole amounted to 15%. This shows that the Gaselektrode of the available invention works also efficiently as electrode for hydrogen development.

## Example 5

The gas electrode base material was manufactured in the same way as in example 1. The same Chloroplatinsäurelösung as in the example 1 was applied on the electrode base material and calcined with 250 DEG C for 10 minutes. The steps of coating and calcining were three times repeated, in order to receive a Gaselektrode. An ozone electrolysis cell was formed before the use of the developed Gaselektrode in the same way as in the example 1. Oxygen gas and ion-exchanged water became in each case the negative and/or. the positive pole supplied, in order to accomplish the electrolysis with 30 DEG and a current density of 100 < A/dm > 2. The Zellenspannung amounted to 2.3 V. No hydrogen development at the negative pole was observed.

## Example 6

Gas electrode base material is manufactured in the same way as in example 1. The same Chloroplatinsäurelösung as in was applied example 1 on the electrode base material and the coated base material was brought in sand yield-like between a few titanium plates thick of 0.2 mm. The laminate was calcined in air with 380 DEG C for five minutes, in order to receive a Gaselektrode. The developed Gaselektrode was built into an ozone electrolysis cell of the same way as into example 1. Oxygen gas and ion-exchanged water became in each case the negative and/or. the positive pole supplied, in order to accomplish an electrolysis with 30 DEG C and a current density of 100 < A/dm > 2. The Zellenspannung did not amount to 2.1 V and it hydrogen development in the negative pole was observed.

## Comparison example 1

A Gaselektrode was manufactured in the same way as in example 1, except that the calcining temperature to 400 DEG one increased. It was shown that the platinum particles of the developed Gaselektroden exhibited an average particle size of 20 Nm under a TEM.

An electrolytic cell was developed using the Gaselektrode in the same way as in example 1, and the electrolysis was accomplished under the same conditions as in example 1. With a current density of 50 A/dm < 2 > a hydrogen development at the negative pole in an order of magnitude was observed of 10% of the river. The Zellenspannung exceeded 2.6 V.

## Comparison example 2

A Gaselektrode was manufactured in the same way as in the example 1, except that the allyl alcohol was replaced by methanol. The developed Gaselektrode was immersed into ion-exchanged water for one day and the ion-exchanged water was analyzed. As result large quantities of platinum and chlorine were discovered and had formed it no platinum metal catalyst.

## Comparison example 3

A Gaselektrode was manufactured in the same way as in example 1, except that the calcination (three-way) with 220 DEG C for 20 minutes was accomplished. An ozone electrolysis cell was formed using the developed Gaselektroden in the same way as in example 1, and the electrolysis in each case became by the supply of oxygen gas and ion-exchanged water the negative pole and/or. positive pole accomplished. Under conditions of 30 DEG C and 50 A/dm < 2 > the Zellenspannung amounted to 2.8 V and the development of hydrogen according to 10% of the river at the negative pole was observed.

The procedure for producing a Gaselektrode in accordance with the available invention is characterized by the fact that the catalyst is formed by the fact that a laminar thing is formed for calcining the coating layer as gas electrode base material by calcining a mixture of carbon powder and fluorine resin powder, whereby a side of the base material is coated with an organic

solution those of a metal salt of group of platinum and an organic solvent, which are able an organic complex with metal salt of group of platinum to form and at a temperature between 250 DEG and 380 DEG C in inert gas atmosphere for the reduction of the metal salt to platinum particles is made.

In accordance with the procedure calcination becomes z. B. Reduction of a metal salt of group of platinum at a temperature of 250 DEG C up to the decomposition temperature of a fluorine resin (380 DEG C) accomplished. Within this calcining temperature range the reduction of metal salt of group of platinum can be effectively accomplished, while including impurities is prevented due to decomposing a fluorine resin. At the same time an accumulation of produced catalyst particles, as it arises with high temperature calcination, can be avoided, whereby a catalyst layer is made available at the same time, which fine particles with a large surface and a uniform and minimized thickness exhibit. Besides the catalyst layer is applied only on a side of the electrode base material, the side at the electrode reaction participates, so that the necessary quantity of metal salt of group of platinum can be minimized.

In addition the procedure is very safe of the available invention, since no dangerous hydrogen gas for the reduction of metal salt of group of platinum is used.

A firm, polymere electrolyte, z. B. an ion-exchange membrane, can be bound to a catalyst layer side of the Gaselektrode of the available invention. With this execution form the catalyst layer is protected and by a liquid phase held back by the firm, polymere Elektrolyten, so that its life span is extended.

In another execution form of the available invention the Gaselektrode can be formed by coating of a substrate from carbon fiber or a porous, metallic material with carbon powder and a fluorine resin powder. In this case a strengthened electrode base material develops.

Although the invention was detailed and described with reference to special remark examples, it to be left is their frameworks for the specialist obviously that different changes and modifications therein be made can, without by the thought of the invention to be deviated and.



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office Européen  
de Brevets

[Claims of DE4417403](#)[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Procedure for producing a Gaselektrode, with which a mixture from carbon powder and a fluorine resin powder is calcined to form in order to form a laminar thing as base material for a Gaselektrode, whereby a side of the base material is coated with an organic solution, one sets by dissolving a metal salt of group of platinum in an organic solvent, which in addition in the situation is, an organic complex with the metal salt and drying the coating layer and calcining the coating layer at a temperature of 250-380 DEG C in an inert gas atmosphere, in order to reduce metal salt of group of platinum, whereby a catalyst layer on the base material is formed.
2. Procedure according to requirement 1, with which the organic solvent is allyl alcohol or butyl-alcohol.
3. To get procedure according to requirement 1, with which the process includes additionally the formation of an ion-exchange membrane to the catalyst layer, in order a Gaselektrode in the kind of a firm polymere electrolyte.
4. Procedure according to requirement 1, with which a mixture from carbon powder and a fluorine resin powder is applied and calcined on a substrate sheet, in order to form a laminar thing as a gas electrode base material.

▲ top